

DOI: 10.12401/j.nwg.2023003

螺髻山北麓地下水化学特征与水质评价

吴君毅^{1,2,3}, 刘洪^{3,4}, 欧阳渊^{3,*}, 李樋⁴, 张景华³, 张腾蛟³, 黄勇³, 段声义⁵

(1. 中国地质大学(北京), 北京 100084; 2. 中国地质科学院研究生院, 北京 100037; 3. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081; 4. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059; 5. 华东冶金地质勘查局测绘总队, 安徽 合肥 230088)

摘要: 为研究川西大凉山区螺髻山北麓地下水化学特征、演化机制以及评价地下水水质现状, 笔者系统采集研究区不同地段的 15 组地下水样品为研究对象。利用 Gibbs 图解法、离子比例系数法和基于 RMSprop 算法的 BP 神经网络评价法, 探讨该地区地下水化学特征演化机制, 评价地下水水质现状, 支持服务帮助当地合理开发和安全利用水资源。结果表明研究区水化学类型以 $Mg^{2+}\cdot Ca^{2+}-HCO_3^-$ 为主, 其水化学离子的形成主要以岩土风化溶滤作用为主, 由硅酸盐矿物与碳酸盐矿物共同控制, 硅酸盐矿物控制更显著。结合地质背景, 认为硅酸盐矿物主要来自火山碎屑岩类、花岗岩类、砂岩类和泥质岩类等岩石。利用 BP 神经网络对 5 000 组地下水样本学习训练, 对研究区样本进行评价, 模型训练图像表明 BP 神经网络能很好拟合地下水样本训练集并且对测试集进行客观准确的判断。研究区地下水评价结果显示: I 类水质点占 13.3%, II 类水质点占 40%, III 类水质点占 46.6%, 整体水质较好, 建议 III 类水质地区普格县特尔果乡甲甲沟村、普格县特补乡白庙子需要加强地下水污染源调查以及水质保护。

关键词: 地下水化学; 螺髻山北麓; 水质评价; BP 神经网络; RMSprop 算法

中图分类号: P641.6

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2023)05-0151-14

Hydrochemical Characteristics and Water Quality Assessment of Groundwater in Northern Foothill of Luoji Mountains

WU Junyi^{1,2,3}, LIU Hong^{3,4}, OUYANG Yuan^{3,*}, LI Tong⁴, ZHANG Jinghua³, ZHANG Tengjiao³, HUANG Yong³, DUAN Shengyi⁵

(1. China University of Geosciences, Beijing 100084, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. Chengdu Center of China Geological Survey, Chengdu 610081, Sichuan, China; 4. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 5. Surveying and Mapping Corps, East China Metallurgical Bureau of Geological & Exploration, Hefei 230088, Anhui, China)

Abstract: To investigate the hydrochemical characteristics, evolution, and assessment of water quality in the

收稿日期: 2022-07-04; 修回日期: 2023-02-09; 责任编辑: 贾晓丹

基金项目: 中国地质调查项目“长江流域重点区生态地质调查”(GC20230706), “三峡库区生态地质调查与综合评价(DD20221776), 大凉山区生态地质调查”(DD20190542), “西南地区自然资源动态监测与风险评估”(GC20230814), 宁夏自治区地质调查项目“宁夏生态地质调查示范(南部水源涵养区)”(NXCZ20220201), 广东省地质勘查与城市地质专项“广东南岭国家公园生态保护区生态地质调查”(2022-21)联合资助。

作者简介: 吴君毅(1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事生态地质学研究。E-mail: GunEWu@outlook.com。

* 通讯作者: 欧阳渊(1982-), 男, 博士, 高级工程师, 硕士生导师, 主要从事遥感地质、生态地质研究。E-mail: oyangyuan@mail.cgs.gov.cn。

northern foot of the Luoyang Mountains in the western Sichuan Daliang Mountains, 15 sets of local groundwater chemistry samples from different sections of the study area were collected as research objects. Analysis and study of hydrochemical characteristics and evolution in this area use Gibbs' diagram and ion proportion coefficient method. Furthermore, assessing groundwater quality BP neural network classification method with RMSprop algorithm, supporting services to help local communities develop and use water resources wisely and safely. The results show that the water chemistry of the study area is dominated by $Mg^{2+} \cdot Ca^{2+} - HCO_3^-$. The hydrochemical evolution of groundwater in this area are mainly derived from rock weathering-dissolution. It is controlled by rocks of silicate and carbonate, with silicate playing a more significant role. Considering the geological background of this area, silicate mainly comes from volcanic, clastic, granitic, sandstone and mud stone. The BP neural network was used to train 5 000 groups of groundwater samples, and the samples in the study area were evaluated. The training image of the model showed that the BP neural network could well fit the training set of groundwater samples and accurately judge the test set. The result of groundwater quality in this area indicates that Class I water quality points accounted for 13.3%, Class II water quality points accounted for 40%, Class III water quality points accounted for 46.6%. Its overall water quality is good, and the Class III water quality area needs to strengthen groundwater pollution source investigation as well as water quality protection.

Keywords: hydrochemical; foothill of Luoji Mountains; water quality assessment; BP neural networks; RMSprop algorithm

地下水作为水资源和水循环的重要组成部分,其水质的优劣关系到当地经济建设、人民的生产生活、生态平衡等一系列问题(Chen, 1994; Adimalla, 2020; 张俊等, 2021; 党学亚等, 2022; 冯嘉兴等, 2023)。螺髻山北麓横跨四川省凉山彝族自治州西昌市、德昌县与冕宁县,研究区经济发展滞后,以粗放型农业、畜牧业为主,生态环境脆弱(杨帆等, 2018)。因此研究地下水化学特征、形成机制以及评价水质对该区保护和合理利用开发地下水资源,防止和控制地下水污染,促进农牧业绿色生产,保障人民身体健康,加强生态文明建设有着重要研究意义。

地下水化学特征研究是水体化学组成与地下水演化过程研究的基础(Abbas et al., 2021),起到反映地下水的补给、途经区域岩性、气象水文与环境特征、反映水化学演化的控制因素等作用(Li et al., 2015, 2021; 杨芬等, 2021; Wali et al., 2021; 杜金龙, 2022)。能够有效揭示地下水与环境的相互作用机制以及离子交换过程,对地下水水质差别的原因有一定解释作用,可为合理开发利用水资源,改善水质提供科学依据。

国内外对于地下水水质的研究中,评价方法主要有内梅罗指数法、模糊综合评价法、主成分分析法和多元分析法等(Nemerow et al., 2009; Zhang et al., 2012; 李连香等, 2015; 张志君, 2020; 周及等, 2020; 时雯雯

等, 2021; 曾庆铭等, 2021)。上述评价方法采用传统统计学方法虽各有其优势,但都不能很好的分析水质等级与评价指标之间复杂的非线性关系,可能存在一定的主观干预(李海涛, 2020a)。近年来,随着计算机科学的发展与应用,人工神经网络(Artificial neural network, ANN)模型能够高效拟合非线性关系数据,对其做出分类或预测,ANN模型在非线性数据拟合方面存在优势,能够避免确定性模型处理实际问题时的过度简化问题(陈能汪, 2021)。对于利用人工神经网络进行水质评价最常用的网络模型是BP神经网络,虽然该模型有收敛速度慢、结构复杂,且无法反映主要影响因子等缺点(崔永华等, 2007),但其优点克服了主观赋权对于评价结果的影响,评价结果客观、合理且精度高,能在处理不同时间和空间水样数据组合时的效能优于其他方法(Kumar et al., 2020)。BP神经网络因此被广泛应用于水质评价,并且通过不同的算法如萤火虫算法(颜建等, 2020)、头脑风暴优化算法(李海涛等, 2020b)、DPA算法(徐康耀等, 2015)等算法能够进一步提高评价的结果。

笔者在前人对研究区水文地质背景总结研究的基础上,研究地下水化学特征。利用Pytorch搭建基于RMSprop梯度下降算法的BP神经网络模型,对研究区地下水水质进行综合客观评价。

1 研究区概况

1.1 区域自然条件

研究区位于四川省凉山彝族自治州西昌市、德昌县与冕宁县的交界处的螺髻山北麓(E 102°7′~102°30′, N 27°30′~27°46′),北接邛海盆地,南临螺髻山脉,东接马雄梁子,西靠安宁河磨盘山。研究区的总体地势为两山夹一河,山地河流整体为南北向。在气候上,具有年温差小、日温差大、干湿分明、雨量充沛、降水集中、日照充足等特点,属于亚热带高原季风气候。西侧的牦牛山南麓和安宁河河谷分别为构造侵蚀中山和中山宽谷平原,中部螺髻山北麓为构造侵蚀中山地貌,高山与盆地最大高差为500~1500 m。螺髻山山岭海拔为3000~4200 m,呈近南北走向,在研究区构成了安宁河和则木河的分水岭。研究区西部为安宁河流域,安宁河从北向南贯穿西昌市,于米易县附近注入雅砻江,最终汇入金沙江,全长为320 km,流域面积为1.1万km²,安宁河的主要支流有18条,其中流域面积大于500 km²的支流主要是孙水河、海河、茨达河、锦川河。主流与支流多以直角交汇,成羽状水系。研究区东南部为则木河流域,则木河发源于普格县特果乡阿则木山,属于黑水河右岸一级支流,从特果乡一带由北向南流经五道箐乡、特补乡、螺髻山镇等地,最终在普格县的中梁山南端流入黑水河,其流长约为54 km,流域面积为668.2 km²(孟晶晶等,2018)。

1.2 区域地质背景

在大地构造划分上,研究区位于上扬子西缘的康滇断隆带中北段(刘洪等,2020)。研究区出露的地层(图1)主要为震旦系—第四系,震旦系以陆相火山碎屑岩类、陆源碎屑岩类和碳酸盐岩类为主,零碎分布在螺髻山北麓、马雄梁子地区。寒武系在本区出露较少,以碳酸盐岩为主。中生界(三叠系—白垩系)在本区大面积出露,以陆相砂泥质碎屑岩为主。新生界(古近系—第四系),以半固结的碎屑岩为主零星分布在安宁河谷东岸及大箐梁子等地,第四系冲洪积物(Q^{al})沿安宁河、则木河河谷以及山谷沟谷分布。岩浆岩在安宁河西岸出露,主要为花岗岩类。研究区构造线复杂,主要的断裂包括安宁河断裂带(南北向)和则木河断裂带(北北西向)。由于地质构造复杂,地质

条件多样,现代构造活动强烈,岩石稳定性差、岩面风化强烈、疏松破碎、碎屑物质丰富,形成了易发生地震、崩塌、滑坡、泥石流、水土流失的地质背景(张腾蛟等,2020)。

1.3 区域水文地质背景

根据研究区地层岩性、地下水类型分为6类,分别是松散堆积层孔隙潜水—承压水区(A1型)、松散堆积层孔隙潜水区(A2型)、碎屑岩裂隙层间水区(B1型)、碎屑岩孔隙—裂隙层间水区(B2型)、岩浆岩裂隙水层间水区(C型)和碳酸盐岩裂隙层间水区(D型)。

A1型在河谷区第四系冲洪积物区域,地下水量丰富,为孔隙潜水—承压水;A2型在山麓区第四系冲洪积物中地下水量中等—贫乏只有孔隙潜水;B1型地层有开建桥组、列古六组、官沟组、飞天山组、益门组、新村组、牛滚凼组等地层,地下水量中等—贫乏的裂隙层间水;B2型地层有白果湾组、小坝组等碎屑岩地层地下水量丰富的孔隙—裂隙层间水;C型为磨盘山的地区的晚三叠世花岗岩类地下水量贫乏的裂隙层间水;D型分布在螺髻山区的观音崖组、灯影组、龙王庙组、西王庙组和二道水组等碳酸盐岩地层,地下水为溶洞暗河发育的裂隙层间水。安宁河河谷平原、邛海平原地下水资源丰富,为多层含水结构。一级阶地河漫滩砾卵石主要赋存潜水,主要为大气降水和河水补给。周边的山前洪积扇赋存承压水,水量较少。安宁河岸两岸山区的砂岩、粉砂岩、砾岩、泥岩、花岗岩和闪长岩等岩层中主要赋存碎屑岩类孔隙、裂隙水类型。盆地高地地区、台地漫滩地区,主要靠大气降水补给,雨季水位上升,旱季相反。基岩山区由于裂隙发育较少,无地下水位,水流量小,雨季、旱季流量差别大。

2 采样、分析测试方法

根据研究区地下水分布情况,设置15个地下水露头作为采样点(图1)。水样的采集以及保存方法按照生活地下水标准检验方法(GB/T 14848-2017)。使用1.5 L的聚乙烯瓶的容器采集水样,样品采集前,使用待采水样清洗3~4次,再取样,样品装满不留气泡并密封,阳离子过滤酸化保存,阴离子原样过滤保存,阴阳共取30件样品。样品编号、类型、水体状况、位置、水文地质分组如表1所示。

通过阴阳离子电荷平衡法检测地下水样品水化学分析结果可靠性,若无机离子平衡常数(NICB)小于5%,表明阴阳离子平衡数据可信。文中地下水样品的NICB值为-4.7%~4.9%,平均值为-1.9%,测试分析数据可靠。

表 1 水样品概况统计表

Tab. 1 General situation of water samples

点号	类型	水体状况	位置	采集时间(日 时)
01-SY	井水	淡水	西昌市黄水乡新塘沟村大庆沟	8.24 9:38
02-SY	井水	淡水	西昌市黄水乡新塘沟村大庆沟	8.24 10:39
03-SY	井水	淡水	西昌市黄水乡洼埡村七组	8.24 11:35
04-SY	井水	淡水	德昌县阿月乡光辉村罗家坪子	8.24 12:33
05-SY	井水	淡水	德昌县阿月乡光辉村西番箐	8.24 13:15
06-SY	井水	淡水	西昌市黄水乡观音岩	8.24 14:45
07-SY	井水	淡水	西昌市黄水乡书夫村二组	8.24 15:15
08-SY	井水	淡水	西昌市中坝乡小浸沟	8.25 9:20
09-SY	井水	淡水	西昌市黄联关镇哈土村四组	8.25 10:25
10-SY	井水	淡水	西昌市西溪乡长板桥村	8.25 12:00
11-SY	井水	淡水	西昌市安哈镇摆摆顶村	8.25 13:21
12-SY	井水	淡水	西昌市安哈镇摆摆顶村	8.25 13:44
13-SY	井水	淡水	普格县五道菁乡黄草坪村五组	8.25 14:41
14-SY	井水	淡水	普格县特尔果乡甲甲沟村	8.25 15:24
15-SY	井水	淡水	普格县特补乡白庙子	8.25 16:35

3 研究方法

3.1 水化学特征研究方法 Piper

三线图能区分研究区地下水化学类型。Gibbs 图解法(Gibbs, 1970)研究水岩作用对水化学成分的影响, 将主要离子来源分为蒸发结晶作用、岩石风化作用、大气降水 3 种类型。运用离子比例系数法不同的岩性对地下水化学成分的影响, 结果能进一步反映水化学离子的来源(孙厚云等, 2018)。

3.2 BP 神经网络

BP(Back Propagation)神经网络是机器学习中模拟生物神经网络进行学习的一种神经元连接模型, 是一种单向传播的多层前馈神经网络, 其主要特点是信号前向传播, 误差反向传播(徐学良等, 2017), 以此往复拟合, 通过一定规则输出结果。在水质评价研究中, 水质指标多、差异大且关系复杂, 受到多种因素的影响, 以此构成一个典型非线性系统。通过训练学习对水质指标种类划分进行非线性拟合, 从而凭借水质指标种类划分的内在规律进行评价(Abhijit et al., 2008)。

文中的 BP 神经网络通过 Python 的 Pytorch 库搭建, 并完成训练、学习以及评价。使用的激活函数为

Sigmoid 函数, 在特征相差比较复杂或是相差不大时效果比较好, 并且函数整体平滑易于求导, 通过对神经元加入激活函数能够增加神经网络模型的非线性, 从而使模型能够更好的拟合非线性数据。其函数式如公式(1)所示。

$$\text{Sigmoid}(x)=\sigma(x)=\frac{1}{1+\exp(-x)} \quad (1)$$

文中运用的损失函数(Loss function)为 Pytorch 中的交叉熵函数, 如公式(2)所示:

$$\text{CrossEntropyLoss}(\text{outputs}, \text{targets}) =$$

$$-w_{\text{targets}_n} \log \frac{\exp(\text{outputs}_{n, \text{targets}_n})}{\sum_{c=1}^C \exp(\text{outputs}_{n, c})} \quad (2)$$

式中: outputs 代表模型计算后的输出结果; targets 为样本标签; w 为权重; n 为张量维度; C 为类别的数量。该函数在计算前将数据放入 sigmoid 函数中使数据中间值更为敏感, 体现出更高的不确定性, 并且梯度下降时, 可以避免均方误差损失函数学习速率下降的问题。在机器学习中通过损失函数对模型正向传播的输出与标签进行对比计算得到两者之间的误差值, 从而确定反向传播的误差值, 并能反映模型运行效果。

3.3 RMSprop 优化算法

BP 神经网络中的优化算法采用 RMSprop 算法代替随机梯度下降算法(SDG), RMSprop 优化算法也称为均方根传递算法,其优点是能够加快梯度下降的速度以及有效减缓训练中损失曲线的山谷震荡以及鞍部停滞问题。在梯度下降过程开始,神经网络会从一个随机点开始,以此赋予每个属性的权重和偏置一个随机值,将该随机值计算的预测结果与标签对比,通过损失函数计算两者之间的误差即损失,再通过反向传播更新权重与偏置,直到预测结果接近标签值。这一过程就如同从山顶到山谷,山顶为最高损失,山谷为最低损失,导数为坡度。为到达山谷,每次求导都需要走下坡的道路,对于 SDG 来说下山的方向是随机的,而 RMSprop 算法会积累之前下坡的方向来决定下一个迭代下坡方向,从而优化 SDG 算法。其计算过程为包括以下 3 步:①计算每个参数在当前位置的梯度;公式(3)中 w_i 为权重, b_i 为偏置, $L(x)$ 为损失函数。②计算更新量,通过对当前梯度计算权重均方根,以及偏置均方根;公式(4)中 S 为权重均方根, α 为常数。③更新参数,公式(5)中 η 为学习率,计算下一迭代中

的权重与偏置, β 为防止 $S dw_i$ 为 0 的极小常数。

$$dw_i = \frac{\partial L(w)}{\partial w_i}, dw_i = \frac{\partial L(b)}{\partial b_i} \quad (3)$$

$$S dw_i = \alpha S dw_i + (1 - \alpha) dw_i^2, S db_i = \alpha S db_i + (1 - \alpha) db_i^2 \quad (4)$$

$$w_i = w_i - \frac{dw_i}{\sqrt{\beta + S dw_i}}, b_i = b_i - \frac{db_i}{\sqrt{\beta + S db_i}} \quad (5)$$

从 RMSprop 计算过程中,该算法计算更新量公式比一般梯度下降算法增加了一个常数 α 来控制历史信息获取量,在设定全局学习率后,全局学习率在每次迭代中都会随衰减系数控制的历史梯度平方而改变,从而使迭代方向在参数空间中更加平稳且快速。

以上 3 个函数的关系如图 2 所示,输入数据先通过 Sigmoid 函数计算,再进行线性连接,其中乘以权重(w_1, w_2, w_3)加上偏置(b_1, b_2, b_3)输出第一隐层(H1),再通过同样的操作输出第二隐层(H2),通过线性层得到输出。将输出与标签利用损失函数比较得到误差,通过误差计算优化算法,计算结果对权重与偏置进行更新。

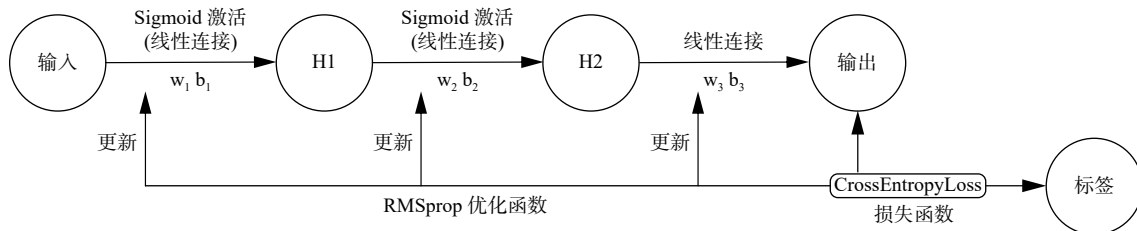


图 2 模型函数关系图

Fig. 2 Model function relationship diagram

4 结果与讨论

4.1 研究区水化学特征

根据研究区地下水采集样品分析结果,地下水化学指标概况见表 2。分析结果显示,pH 值平均为 7.68,偏中性;TDS 值为 6.7~230.4 mg/L,均值为 85.91 mg/L;水离子阳离子浓度排序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$,阴离子浓度排序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-}$,阳离子中 Ca^{2+} 为优势离子,阴离子中 HCO_3^- 为优势离子;As 含量为 1.77~2.58 $\mu\text{g/L}$;Cr 含量为 0.1~5.58 $\mu\text{g/L}$,均值为 1.92 $\mu\text{g/L}$;Pb 含量为 0.76 $\mu\text{g/L}$,最大值为 10.26 $\mu\text{g/L}$;Mn 含量为 0.11~6.33 $\mu\text{g/L}$,标准偏差为 1.95;Ni 含量

为 0.05~9.54 $\mu\text{g/L}$,标准偏差为 3.02,波动较大(表 2)。

4.2 研究区水化学特征

Piper 三线图(图 3)显示,研究区水化学类型主要是 $\text{Mg}^{2+}\cdot\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ 类型,阳离子主要分布在 $\text{Mg}^{2+}\text{-Ca}^{2+}$ 线上,分布于三角图左下区域,阴离子主要分布在 $\text{CO}_3^{2-}\text{-HCO}_3^-$ 线上,主要集中于三角图的左下角。

将研究区的水样数据绘制于 Gibbs 图(Gibbs, 1970),研究区水样基本落在 Gibbs 的回旋镖内(图 4),TDS 值约为 100 mg/L, $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 值小于 0.7, $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 值小于 0.2,表明其受到人类活动的影响较少;水样主要分布于左侧以及中部偏下的位置,表明水化学离子组成总体受到岩石风化作用控制,大气降水也对其有一定程度的控制,但是没有岩石风化

表 2 地下水化学指标统计表(N=15)

Tab. 2 Index of groundwater chemistry

指标	最大值(μg/L)	最小值(μg/L)	平均值(μg/L)	标准差	指标	最大值(μg/L)	最小值(μg/L)	平均值(μg/L)	标准差
pH值	8.08	6.65	7.68	0.35	TDS	230.40	6.70	85.91	67.35
Na ⁺	6.57	0.25	3.96	1.98	As	2.58	1.77	2.13	0.27
NH ₄ ⁺	0.24	0.05	0.10	0.06	Sb	0.27	0.10	0.11	0.04
Al ³⁺	0.19	0.01	0.07	0.06	Hg	0.19	0.03	0.06	0.04
Fe ³⁺	0.10	0.03	0.04	0.02	Cr	5.85	0.10	1.92	1.91
F ⁻	0.30	0.01	0.10	0.10	Co	0.74	0.02	0.24	0.22
Cl ⁻	4.26	0.86	1.52	0.90	Cu	0.59	0.07	0.19	0.19
SO ₄ ²⁻	17.20	0.67	7.36	5.24	Pb	10.26	0.08	0.76	2.63
NO ₃ ⁻	10.19	0.02	2.39	3.15	Zn	1.84	0.43	0.85	0.34
K ⁺	1.30	0.66	0.92	0.17	Mn	6.33	0.11	1.91	1.95
Ca ²⁺	64.53	0.59	19.31	19.14	Ni	9.54	0.05	2.66	3.02
Mg ²⁺	26.55	0.12	6.57	6.77	Mo	3.25	0.05	0.73	1.02
HCO ₃ ⁻	268.40	12.00	92.92	81.41	总硬度	221.00	1.90	75.27	71.14

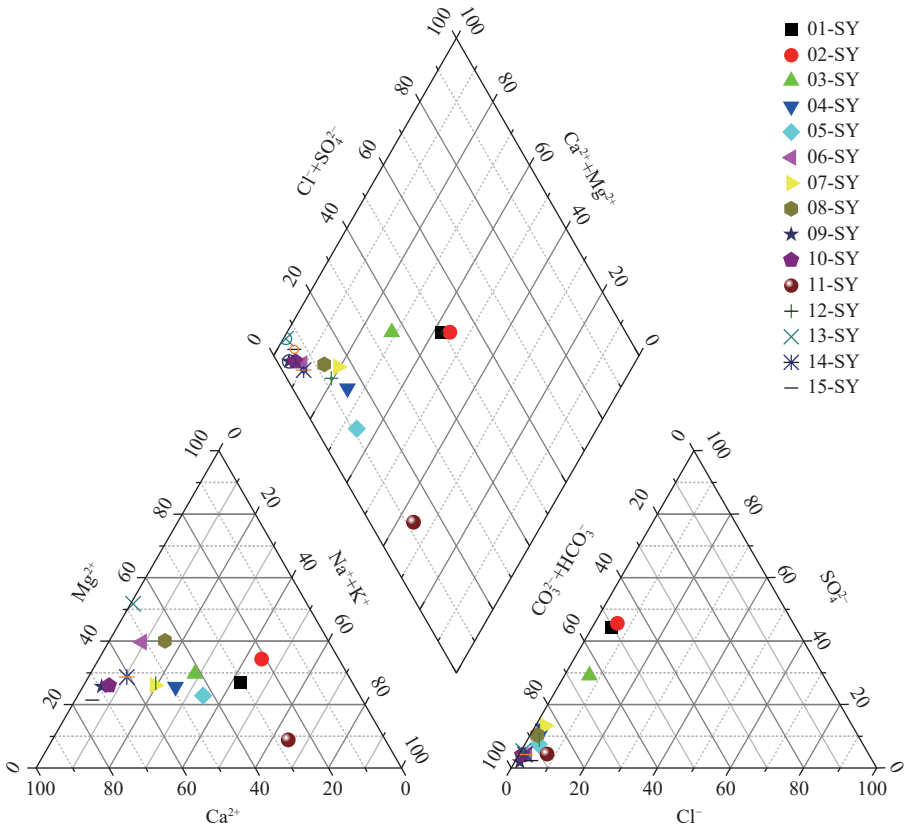


图 3 研究区地下水水化学 Piper 图

Fig. 3 Piper diagram of hydrochemical of groundwater in the study area

控制显著, 而蒸发结晶作用微弱(王慧玮等, 2021)。其阳离子在 B2 区、D 区受到岩石风化作用控制; B2 区以碎屑岩类泥岩砂岩为主, 其化学离子主要来自于

硅酸盐矿物; D 区以碳酸盐岩, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 会偏多。水量中等的 B1 区、C 区水样在图中向右下角靠近, 受到岩石风化作用和大气降水作用的共同控制, 其岩石

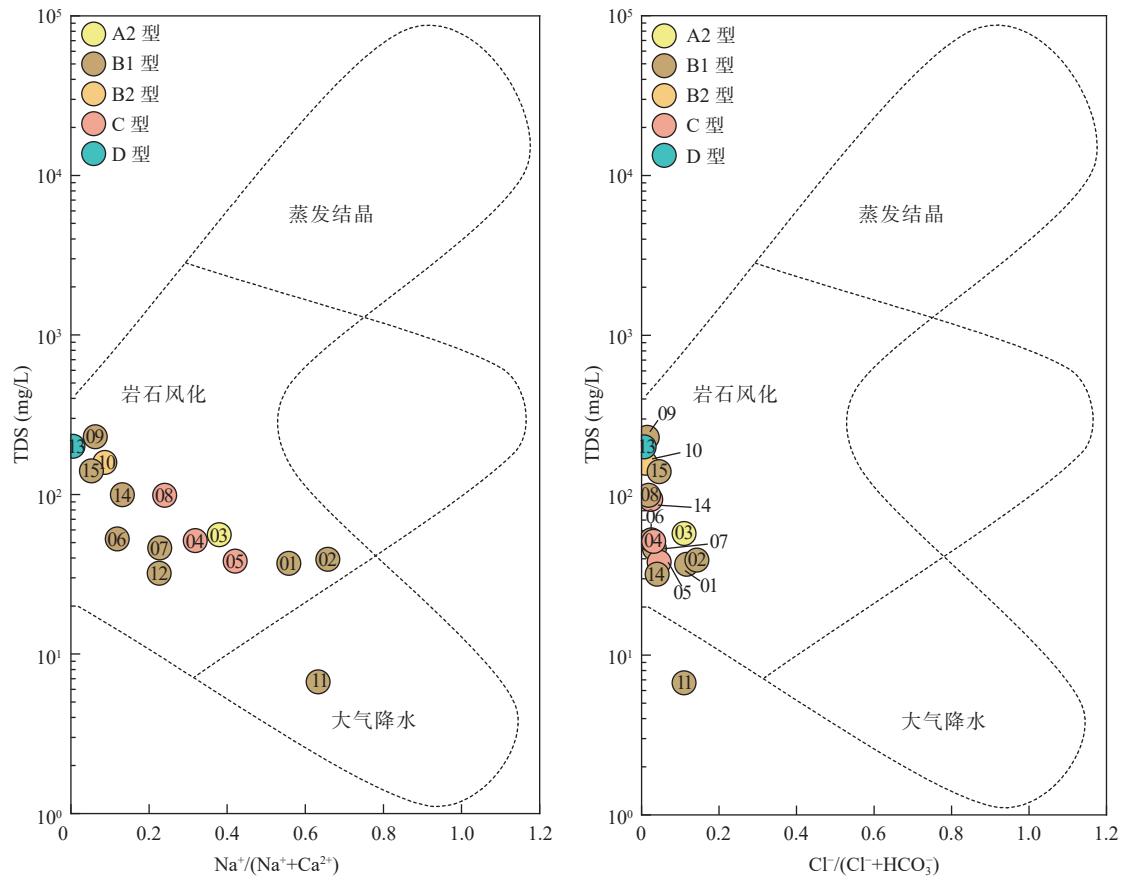


图4 研究区地下水 Gibbs 图

Fig. 4 Gibbs diagram of underground water in the study area

风化作用更显著。C 区以岩浆岩为主, C 区水样化学离子会来自于硅酸盐矿物的风化作用。

阴阳离子的相关性分析显示, Na^+ 与 SO_4^{2-} 相关显著性不高 ($R^2 = 0.54$), 但 SO_4^{2-} 比 Na^+ 更加富集, 推测可能是石膏溶解造成的; Ca^{2+} 与 HCO_3^- 相关程度高 ($R^2 = 0.973$), 表明方解石的风化是 Ca^{2+} 的来源之一; Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 的相关性差 ($R^2 = -0.22$), 表明石膏的溶解不能对 Ca^{2+} 来源起到控制作用; Mg^{2+} 与 HCO_3^- 存在较高相关性 ($R^2 = 0.866$), 说明白云石的风化为地下水提供了 Mg^{2+} (翟大兴等, 2011)。

阴阳离子比值进行计算分析, 结果能进一步反映水化学离子的来源 (Kumer et al., 2020)。研究区样品水化学 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 为 1.076, 接近 1, 表明 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 主要受到斜长石、辉石风化控制 (图 5a)。水化学 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-)/(\text{HCO}_3^-)$ 值远小于 1, 分布在直线 $y=x$ 的下方 (图 5b), 表明 SO_4^{2-} 与 Cl^- 少部分都来自于碳酸盐矿物溶解, 蒸发盐矿物(石膏、芒硝)较少(孙厚云等, 2018)。偏硅酸高值点 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/$

HCO_3^- 值总体略小于 1 (图 5c), 显示硫酸与碳酸共同参与碳酸盐岩溶解。大部分水样位于右上角区, 少量位于左上角区 (图 5d), 表明硫化物氧化参与硅酸盐氧化产生 Na^+ 、 K^+ 和 SO_4^{2-} , 且能够识别硫酸和碳酸参与岩石矿物溶解的贡献程度。

结合三大类造岩矿物(碳酸盐矿物、硅酸盐矿物、蒸发盐矿物)风化溶滤作用特征与离子比例关系图 (图 6) 分析 (刘永林等, 2016; 高旭波等, 2020; 杨芬等, 2021), 可以看出研究区的水样品大多都分布在硅酸盐矿物到碳酸盐矿物之间, 相比离硅酸盐矿物区域更近, 表明研究区水化学离子同时受到了硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的风化溶滤作用的控制。在 B1 型地下水区和 B2 型地下水受硅酸盐矿物风化溶滤作用主要控制的同时, 受到一定碳酸盐矿物风化溶滤作用控制, 其中硅酸盐岩矿物来源于砂岩以及泥质岩; C 型地下水区主要受硅酸盐矿物风化溶滤作用控制, 其来源于火山碎屑岩和花岗岩; 溶洞暗河发育的 D 型地下水区则主要受由碳酸盐矿物风化溶滤作用控制, 其碳酸盐

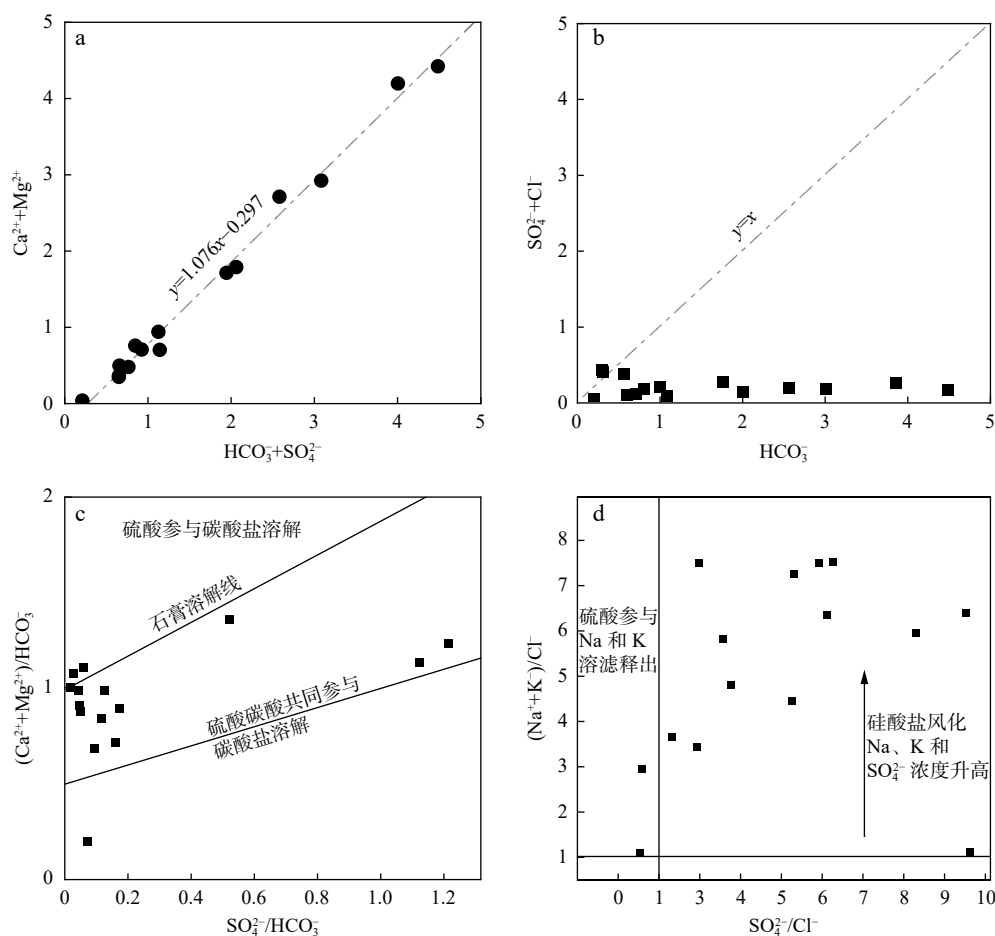


图 5 地下水离子比值图

Fig. 5 Rates of the selected ions of groundwater

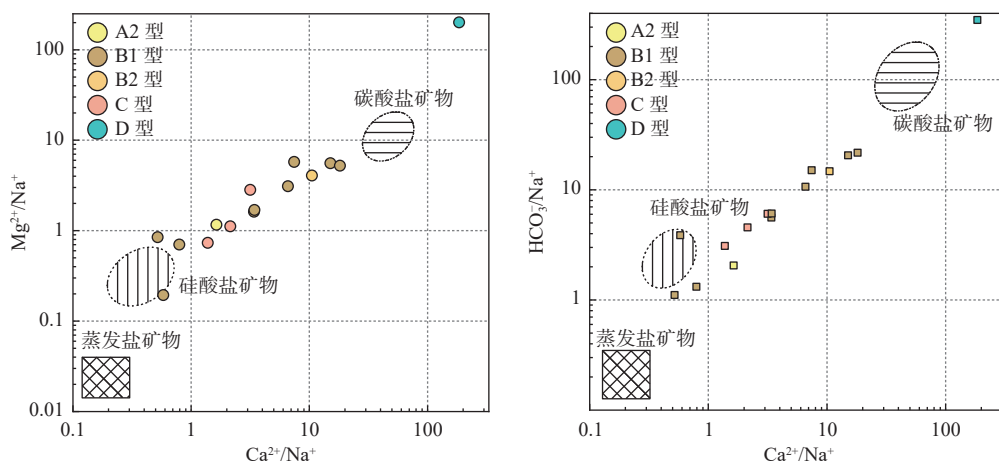


图 6 研究区水化学离子与矿物风化作用关系图

Fig. 6 Correlation of hydrochemical ions and mineral weathering

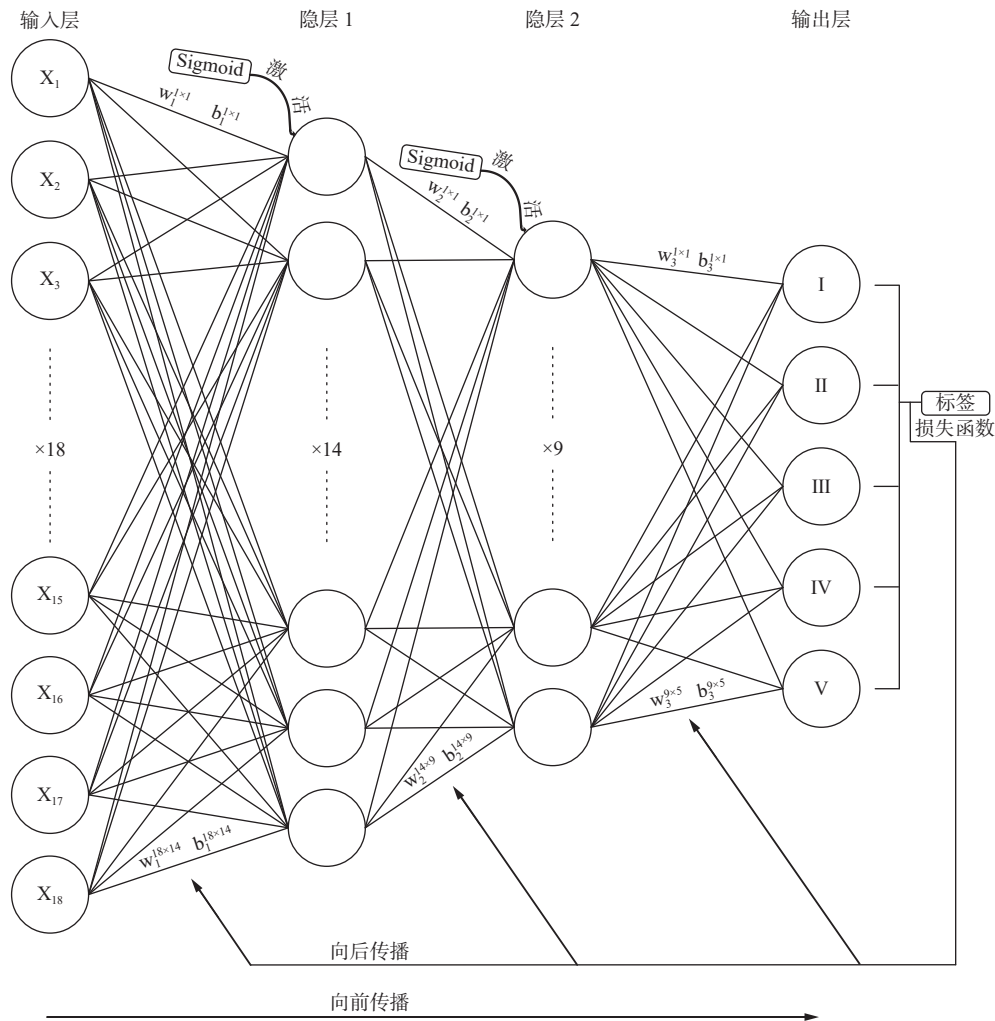
岩矿物主要来自石灰岩和白云岩。

4.3 神经网络水质评价过程

4.3.1 神经网络搭建

笔者基于 Python 语言使用 Pytorch 开源库搭建

BP 神经网络架构, 搭建的 BP 神经网络模型分 4 层结构, 分别为输入层, 两层隐层以及输出层(图 7)。隐层激活函数为 Sigmoid 函数, 输入输出神经元结构为: 输入神经单元 18 个, 分别为水样品的 18 个指标依次是



Inputs. 输入层; Hidden1. 第一隐层; Hidden2. 第二隐层; Outputs. 输出层; x_{1-18} . 输入 18 个水质指标; Sigmoid. 激活函数; w_{1-3} . 不同层的权重; b_{1-3} . 不同层的偏置; I - V. 5 种水质输出; Loss. 损失函数; Targets. 标签; Forward propagation. 正向传播; Backforward propagation. 反向传播

图 7 BP 神经网络结构图

Fig. 7 Neural network structure diagram

As、Cr、Co、Cu、Pb、Zn、Mn、Ni、Mo、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Al^{3+} 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、TDS、总硬度, 其他指标由于分异性不大或者低于检测下限, 因此剔除; 输出层采用线性链接 5 个神经元的输出层结果用 0、1 表示, 水质分五级, I 类水为 [1, 0, 0, 0, 0], II 类水为 [0, 1, 0, 0, 0], III 类水为 [0, 0, 1, 0, 0], IV 类水为 [0, 0, 0, 1, 0], V 类水为 [0, 0, 0, 0, 1] 输出, 输出表的 5 个单元表分别代表 I - V 级, 若满足则为 1, 不满足则为 0。

4.3.2 训练样本设计

训练样本数据依据国家地下水水质标准(GB/T 14848-2017)中各类水质的指标在其各范围内使用计算机插值生成并添加标签(邓大鹏等, 2007; 袁瑞强等, 2021), 样本按平均每种类型的样本占总样本的 20%

分布, 共 5 000 个训练样本, 将样本数据取 95% 作为训练集, 剩余 5% 作为测试集, 以供模型训练过程中对损失函数与预测正确率进行测试。

4.3.3 神经网络训练

训练开始首先读取生成的训练样本为 Numpy 格式后进行数据标准化处理, 接着将处理后的数据转换成张量(Tensor)数据格式, 初始化神经网络后设定基本参数, 隐层个数设定在 17~9 之间, 学习率(lr)设定为 0.001~0.000 1, 训练轮数(Epochs)为 500 轮以保证监测最后训练结果的稳定性, 每轮模型迭代次数(Step)为 5 000 次, 期望误差为 1×10^{-2} 。在训练过程中通过训练集和测试集的损失函数以及测试集正确率图像监测网络模型训练效果。通过代码自动循环参数比较

测试结果, 最终确定最优的网络模型。参数为第一隐层 14 个神经元, 第二隐层 9 个神经元, 学习率 0.000 8, 图 8 为该参数下训练效果图。在训练结束保存训练好的训练模型, 在进行研究区水样评价时调用。

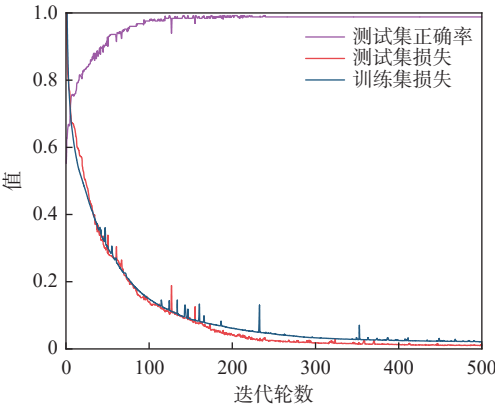


图 8 训练效果图
Fig. 8 Training effects

图中训练集损失在 1×10^{-2} 收敛, 收敛过程平滑, 测试集损失低于训练集损失, 在 2×10^{-2} 收敛, 测试集正确率稳定在 0.988。表明此时的网络模型拟合良好并且泛化能力强, 没有出现拟合现象, 在训练过程中学习充足, 能够对正常水质样品进行准确且客观的预测。模型整体以及张量数据运算采用 GPU 运算, GPU 型号为 RTX3080Ti, 整体训练时间大幅减少共费时 21.7 分钟。

4.4 研究区水质评价结果

调用训练完成后的神经网络模型, 将研究区水样品数据进行标准化后导入得到水质评价结果(表 3), I 类水质点 2 个占 13.3% 分别为 5-SY、12-SY; II 类水质点 6 个占 40% 分别为 2-SY、4-SY、6-SY、10-SY、11-SY、13-SY; III 类水质点为 7 个占 46.6% 分别为 1-SY、3-SY、7-SY、8-SY、9-SY、14-SY、15-SY。II、III 类水质占多数从研究区数据来看 As 含量大多数达到了 III 类标准, NH_4^+ 含量达到了第 III 类或第 II 类标准。从神经网络训练的权值来看, 数据网络的评价主要考虑 As、Cr、Mo、 NH_4^+ 、 Al^{3+} 、 F^- 、 NO_3^- 以及总硬度等 8 个水质指标, 表明 As、 NH_4^+ 为造成该地区地下水水质达到 III 类的指标的重要原因之一。BP 神经网络具有很强的自主学习、自组织、自适应能力, 充分学习了训练样本的水质特征, 建立起水质指标与水质等级的非线性对应关系。并且权重与偏置都是通过学习得到而非人为给定, 很大程度上避免了主观因素影响, 从而使其

评价结果更加客观合理, 然而美中不足之处是缺少真实的训练样本以供模型学习, 使预测结果更加贴近现实, 并且神经网络评价很难确定主要影响因子。

表 3 研究区水质综合排名表
Tab. 3 Comprehensive ranking of water quality in the study area

排名	点号	类型
1	5-SY	I 类
2	12-SY	I 类
3	2-SY	II 类
4	4-SY	II 类
5	6-SY	II 类
6	10-SY	II 类
7	11-SY	II 类
8	13-SY	II 类
9	1-SY	III 类
10	3-SY	III 类
11	7-SY	III 类
12	8-SY	III 类
13	9-SY	III 类
14	14-SY	III 类
15	15-SY	III 类

结合水样品数据的水文地质背景, 以及样品指标在国标中超标部分确定影响因子, 对研究区各点水质进行综合评价并由好到坏进行排名。

4.5 地下水安全建议

对于分布在德昌县阿月乡光辉村西番箐、罗家坪子; 西昌市安哈镇摆摆顶村、黄水乡观音岩、西溪乡长板桥村; 普格县五道菁乡黄坪村五组的 I 类和 II 类地下水地区, 水质良好污染少, 饲养牲畜能够正常饮用, 居民应该经简单处理后饮用, 并建议当地政府部门在此建立自来水饮水站。

对于分布在西昌市黄水乡新塘村大庆沟、洼埡村七组、书夫村二组、中坝乡小浸沟、黄联关镇哈土村四组; 普格县特尔果乡甲甲沟村、普格县特补乡白庙子等 III 类地下水地区, 水质差又受到一定程度污染, 牲畜饮用该水需经处理, 不建议当地人直接或简单处理后饮用。尤其是 As、Pb、Cr 超标的地下水, 长期大量饮用会对人体造成伤害, 建议: ①地方政府及相关部门在 III 类水质地区应该高度重视地下水水质是否存

在危害人体的元素超标问题。②相关部门以及居民应该加强井水和地下水保护,隔绝农业活动对井水带来的污染,如 As、 NH_4^+ 等是大部分农药化肥中自带的元素,应当探明农药化肥是否已对当地地下水造成污染。③建议当地政府及相关部门加强对研究区大气、汇水区及地下水水质监测,查明Ⅲ类地下水污染源并阻断以保障当地居民的安全生活生产。

5 结论

(1)螺髻山北麓地区地下水水化学结构主要是 $\text{Mg}^{2+}\cdot\text{Ca}^{2+}-\text{HCO}_3^-$ 类型, TDS 较低受人类活动干扰较少,岩石风化作用对水化学离子组成控制显著,其次是大 气降水。阴阳离子主要是来自于硅酸盐矿物与碳酸盐矿物共同风化溶滤作用。其中硅酸盐矿物主要有花岗岩、长岩、灰岩、砂岩、页岩、泥岩等岩石;碳酸盐矿物主要有泥灰岩、白云岩、泥质灰岩等岩石。

(2)阴阳离子相关性分析和比值分析结果表明,方解石的风化是 Ca^{2+} 的来源之一, Mg^{2+} 主要受到硅酸盐矿物溶解控制, SO_4^{2-} 与 Cl^- 大部分都来自于碳酸盐矿物溶解。

(3)利用 BP 神经网络对研究区水质样本进行评价,水质评价结果可为研究区水质分类资源化利用,人民生活生产用水保障提供参考。评价结果表明总体水质较好,其中 I 类水质点占 13.3%, II 类水质点占 40%, III 类水质点为 7 个占 46.6%。

参考文献(References):

- 陈能汪,余镒琦,陈纪新,等. 人工神经网络模型在水质预警中的应用研究进展[J]. 环境科学学报, 2021, 41(12): 4771-4782.
- CHEN Nengwang, YU Yiqi, CHEN Jixin, et al. Artificial neural network models for water quality early warning: A review[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(12): 4771-4782.
- 崔永华,左其亭. 基于 Hopfield 网络的水质综合评价及 matlab 实现[J]. 水资源保护, 2007, 23(3): 14-16.
- CUI Yonghua, ZUO Qiting. Comprehensive assessment of water quality based on Hopfield network and realization with matlab[J]. *Water Resources Protection*, 2007, 23(3): 14-16.
- 党学亚,张俊,常亮,等. 西北地区水文地质调查与水资源安全[J]. 西北地质, 2022, 55(3): 81-95.
- DANG Xueya, ZHANG Jun, CHANG Liang, et al. Hydrogeological Survey and Water Resources Security in Northwest China[J]. *Northwestern Geology*, 2022, 55(3): 81-95.
- 邓大鹏,刘刚,李学德,等. 基于神经网络简单集成的湖库富营养化综合评价模型[J]. 生态学报, 2007, 27(3): 725-731.
- DENG Dapeng, LIU Gang, LI Xuede, et al. A model based on simple ensemble of neural networks for comprehensive eutrophication assessment of lake and reservoir[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(3): 725-731.
- 杜金龙. 潞安矿区中部煤矿充水水源水化学特征及水源识别意义[J]. 西北地质, 2022, 55(01): 208-215.
- DU Jinlong. Hydrochemical characteristics of water filling source in Central Lu'an Mining Area and water source identification significance[J]. *Northwestern Geology*, 2022, 55(01): 208-215.
- 冯嘉兴,蒙琪,王茜. 黑河干流中游地区近 40 年来地下水环境变化特征及其成因[J]. 西北地质, 2023, 56(4): 243-253.
- FENG Jiaying, MENG Qi, WANG Xi. Characteristics and Causes of Groundwater Environment Changes in the Middle Reaches of the Mainstream of the Heihe River in Recent 40 Years[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(4): 243-253.
- 高旭波,向绚丽,侯保俊,等. 水化学—稳定同位素技术在岩溶水文地质研究中的应用[J]. 中国岩溶, 2020, 39(05): 629-636.
- GAO Xubo, XIANG Xunli, HOU Baojun, et al. Application of hydrochemistry coupled with stable isotopes in the study of karst water hydrogeology[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(05): 629-636.
- 李海涛,王博睿. 基于粒子群算法优化的 BP 神经网络在海水水质评价中的应用[J]. 海洋科学, 2020a, 44(6): 31-36.
- LI Haitao, WANG Borui. Application of BP neural network based on particle swarm optimization in seawater quality assessment[J]. *Marine Sciences*, 2020a, 44(6): 31-36.
- 李海涛,邵泽东. 基于头脑风暴优化算法与 BP 神经网络的海水水质评价模型研究[J]. 应用海洋学学报, 2020b, 39(1): 57-62.
- LI Haitao, SHAO Zedong. Research on seawater quality evaluation model based on brain storm optimization algorithm and BP neural network[J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2020b, 39(1): 57-62.
- 李连香,许迪,程先军,等. 基于分层构权主成分分析的皖北地下水水质评价研究[J]. 水资源, 2015, 37(1): 61-67.
- LI Lianxiang, XU Di, CHENG Xianjun, et al. Groundwater quality assessment in Northern Anhui based on multi-layer weighted principal component analysis[J]. *Resources Science*, 2015, 37(1): 61-67.

- 刘洪, 黄瀚霄, 欧阳渊, 等. 基于地质建造的土壤地质调查及应用前景分析—以大凉山西昌市为例[J]. 沉积与特提斯地质, 2020, 40(1): 91–105.
- LIU Hong, HUAN Hanxiao, OYANG Yuan, et al. Soil's geologic investigation in Daliangshan, Xichang, Sichuan[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2020, 40(1): 91–105.
- 刘永林, 雒昆利. 云南昭通喀斯特区天然水水化学性质及地质成因[J]. 长江科学院院报, 2016, 33(10): 28–35.
- LIU Yonglin, LUO Kunli. Hydro-geochemistry and Geological Genesis of Natural Water in Karst Region in Zhaotong City, Yunnan Province[J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2016, 33(10): 28–35.
- 孟晶晶. 普格县则木河流域地下水水质安全性研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2018, 1–102.
- MENG Jingjing. Study on groundwater quality safety in the zemu river basin in pug county[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2018, 1–102.
- 时雯雯, 周金龙, 曾妍妍, 等. 新疆乌昌石城市群地下水多重水质评价[J]. 干旱区资源与环境, 2021, 35(2): 109–116.
- SHI Wenwen, ZHOU Jinlong, ZENG Yanyan, et al. Multiple groundwater quality evaluation of Urumqi-Changji-Shihezi city agglomeration in Xinjiang[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2021, 35(2): 109–116.
- 孙厚云, 毛启贵, 卫晓锋, 等. 哈密盆地地下水系统水化学特征及形成演化[J]. 中国地质, 2018, 45(6): 1128–1141.
- SUN Houyun, MAO Qigui, WEI Xiaofeng, et al. Hydrogeochemical characteristics and formation evolutionary mechanism of the groundwater system in the Hami basin[J]. Geology in China, 2018, 45(6): 1128–1141.
- 王慧玮, 郭小娇, 张千千, 等. 淳沱河流域地下水水化学特征演化及成因分析[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3838–3845.
- WANG Huiwei, GUO Xiaojiao, ZHANG Qianqian, et al. Evolution of groundwater hydro-chemical characteristics and origin analysis in Hutuo River Basin[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(12): 3838–3845.
- 徐康耀, 葛考, 赵建强, 等. 基于 DPA-BP 神经网络的地下水水质综合评价[J]. 节水灌溉, 2015, (9): 66–69.
- XU Kanyao, GE Kao, ZHAO Jianqiang, et al. Comprehensive evaluation of groundwater quality based on DPA-BP neural network[J]. Water Saving Irrigation, 2015, (9): 66–69.
- 徐学良. 人工神经网络的发展及现状[J]. 微电子学, 2017, 47(02): 239–242.
- XU Xueliang. The development and status of artificial neural network[J]. Microelectronics, 2017, 47(02): 239–242.
- 颜建, 潘志富, 谭璟, 等. 基于萤火虫算法的 BP 神经网络的水质评价[J]. 南水北调与水利科技, 2020, 18(14): 104–110.
- YAN Jian, PAN Zhifu, TAN Jing, et al. Assessment of water quality by firefly algorithm based on BP neural network model[J]. South-to-North Water Transfers and Water, 2020, 18(14): 104–110.
- 杨帆, 杨学之, 蒋清明, 等. 螺髻山核心区及周边水文地质特征研究[J]. 地下水, 2018, 40(5): 12–14.
- YANG Fan, YANG Xuezhi, JIANG Qingming, et al. Analysis on the hydrogeologic characteristics of Luoji Mountain core and perimeter areas[J]. Underground Water, 2018, 40(5): 12–14.
- 翟大兴, 杨忠芳, 柳青青, 等. 鄱阳湖流域岩石化学风化特征及 CO₂ 消耗量估算[J]. 地学前缘, 2011, 18(06): 173–185.
- ZHAI Daxing, YANG Zhongfang, LIU Qingqing, et al. Rock chemical weathering characteristics and CO₂ consumption estimation in Poyang Lake Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2011, 18(06): 173–185.
- 杨芬, 高柏, 葛勤, 等. 信江流域地下水水化学特征及形成机制[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(9): 3505–3512.
- YANG Fen, GAO Bai, GE Qin, et al. Hydro-chemical characteristics and formation mechanism of groundwater in Xinjiang River basin[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(9): 3505–3512.
- 袁瑞强, 钟钰翔, 龙西亭. 洞庭湖上游平原浅层地下水水质综合评价[J]. 水资源保护, 2021, 37(6): 121–127.
- YUAN Ruiqiang, ZHONG Yuxiang, LONG Xiting, et al. Comprehensive evaluation of shallow groundwater quality in upper plain of Dongting Lake[J]. Water Resources Protection, 2021, 37(6): 121–127.
- 曾庆铭, 顾小凡, 杨炳超, 等. 青海省德令哈盆地第四系地下水水质评价[J]. 西北地质, 2021, 54(2): 239–247.
- ZENG Qingming, GU Xiaofan, YANG Bingchao, et al. The Quaternary Groundwater Quality Evaluation of Delingha Basin in Qinghai Province[J]. Northwestern Geology, 2021, 54(2): 239–247.
- 张腾蛟, 刘洪, 欧阳渊, 等. 中高山区土壤成土母质理化特征及主控因素初探—以西昌市为例[J]. 沉积与特提斯地质, 2020, 40(1): 106–114.
- ZHANG Tengjiao, LIU Hong, OYANG Yuan, et al. A preliminary discussion on the physical and chemical characteristics and main controlling factors of soil and parent material in the middle and high mountain area—Take Xichang as an example[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2020, 40(1): 106–114.
- 张俊, 尹立河, 顾小凡, 等. 同位素水化学指示的新疆孔雀河流域地下水与地表水关系[J]. 西北地质, 2021, 54(01):

185–195.

ZHANG Jun, YIN Lihe, GU Xiaofan, et al. Study on the relationship between groundwater and surface water in Xinjiang Kongque River Basin using isotopes and hydrochemistry method[J]. *Northwestern Geology*, 2021, 54(01): 185–195.

张志君, 陈伏龙, 龙爱华, 等. 基于模糊集对分析法的新疆水资源安全评价[J]. *水资源保护*, 2020, 36(2): 53–58.

ZHANG Zhijun, CHEN Fulong, LONG Aihua, et al. Xinjiang water resources security evaluation based on fuzzy set pair analysis[J]. *Water Resources Protection*, 2020, 36(2): 53–58.

周及, 关卫省, 付林涛. 基于多元统计的西安市河流水质评价及污染源解析[J]. *水资源保护*, 2020, 36(2): 79–84.

ZHOU Ji, GUAN Weisheng, FU Lintao. Water quality assessment and pollution source analysis of Xi'an river based on multivariate statistics[J]. *Water Resources Protection*, 2020, 36(2): 79–84.

Abbas M, Shen S L, Lyu H M. Evaluation of the hydrochemistry of groundwater at Jhelum Basin, Punjab, Pakistan[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2021, 80(8).

Abhijit M, Alan E F. Deeper groundwater chemistry and geochemical modeling of the arsenic affected western Bengal basin, West Bengal, India[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(4): 863–894.

Adimalla N. Controlling factors and mechanism of groundwater quality variation in semiarid region of South India: an approach of water quality index (WQI) and health risk assessment (HRA)[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020,

42(6): 1725–1752.

Chen Mengxiong. Characteristics of inland quaternary basins in northwest China with reference to their hydrological significance[J]. *Engineering Geology*, 1994, 37(1): 61–65.

Gibbs J R. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science in China (Series E)*, 1970, 170(3962): 1088–1090.

Kumar P G D, Viswanath N C, Cyrus S, et al. Mixing data for multivariate statistical study of groundwater quality[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, 192(8): 506.

Li Chengchen, Gao Xubo, Wang Yanxin, et al. Hydrogeochemistry of high-fluoride groundwater at Yuncheng Basin, northern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 508: 155–165.

Li Jiarui, Chen Qian, Wang Ting, et al. Hydrochemistry and nutrients determined the distribution of greenhouse gases in saline groundwater[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 286(1).

Nemerow L N. Environmental engineering: environmental health and safety for municipal infrastructure, land use and planning, and industry[M]. New York: John Wiley & Sons, 2009, 480.

Wali S U, Alias N, Harun S B, et al. Reevaluating the hydrochemistry of groundwater in basement complex aquifers of Kaduna Basin, NW Nigeria using multivariate statistical analysis[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2021, 80(5): 1–25.

Zhang B, Song X F, Zhang Y H, et al. Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface water and groundwater in Songnen plain, Northeast China[J]. *Water Research*, 2012, 46(8): 2737–2748.